

## Aluminum nitride layer produced on an aluminum component by plasma nitriding

**Publication number:** DE19815019 (A1)

**Also published as:**

**Publication date:** 1999-10-07

 DE19815019 (B4)

**Inventor(s):** NAUMANN JOERG [DE]; REINHOLD BERT [DE]; SPIES  
HEINZ JOACHIM [DE]; KRUEGER SIEGFRIED [DE]; KATZER  
FRANZ [DE]

**Applicant(s):** HQM HAERTEREI UND QUALITAETSMA [DE]

**Classification:**

- **international:** C23C8/36; C23C8/06; (IPC1-7): C23C8/24

- **European:** C23C8/36

**Application number:** DE19981015019 19980403

**Priority number(s):** DE19981015019 19980403

### Abstract of DE 19815019 (A1)

An aluminum nitride layer is produced on an aluminum component by a plasma nitriding process which involves no pretreatment step for natural oxide film removal by cathodic sputtering. Preferred Feature: The plasma is generated by a pulsed d.c. voltage in the 5-50 kHz pulse frequency range.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 198 15 019 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
C 23 C 8/24

⑯ Aktenzeichen: 198 15 019.9  
⑯ Anmeldetag: 3. 4. 98  
⑯ Offenlegungstag: 7. 10. 99

⑯ Anmelder:  
HQM Härterei und Qualitätsmanagement GmbH,  
04430 Böhlitz-Ehrenberg, DE

⑯ Erfinder:  
Naumann, Jörg, 85375 Neufahrn, DE; Reinhold, Bert, 09390 Meinersdorf, DE; Spieß, Heinz Joachim, Prof. Dr.-Ing., 09599 Freiberg, DE; Krüger, Siegfried, Dr.-Ing., 04249 Leipzig, DE; Katzer, Franz, Prof. Dr., 99099 Erfurt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Verfahren zur Herstellung von Aluminiumnitridschichten auf Bauteilen aus Aluminiumwerkstoffen auf der Grundlage des Plasmanitrierens

DE 198 15 019 A 1

## Beschreibung

## Technisches Gebiet der Erfindung

Die vorgestellte Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren der thermochemischen Randschichtbehandlung zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit von Aluminiumwerkstoffen.

## Stand der Technik

Aluminium und Aluminiumlegierungen werden in wachsendem Umfang für die Fertigung von Bauteilen in der Fahrzeugtechnik sowie in anderen Bereichen eingesetzt, in denen sich durch die geringere Dichte dieser Materialien erheblich reduzierte Beschleunigungskräfte und damit Einsparungen an Antriebsenergie ergeben. Daneben zeichnen sich Aluminiumwerkstoffe durch eine sehr gute Recyclingfähigkeit aus. Diesen vorteilhaften Eigenschaften stehen eine relativ geringe Härte und Verschleißbeständigkeit gegenüber, weshalb Maßnahmen zur Oberflächenverfestigung getroffen werden müssen, um die Haltbarkeit und Lebensdauer von Bauteilen aus Aluminiumwerkstoffen zu erhöhen.

Eine Gruppe von Technologien zur Erzeugung von verschleißbeständigen Randschichten beruht auf der Bildung einer Aluminiumnitridschicht auf der Oberfläche von Aluminiumwerkstoffen. Aluminiumnitrid zeichnet sich durch einen hohen Verschleißwiderstand aus, der auf der Kombination mehrerer günstiger Eigenschaften wie hoher Härte, hoher thermische Stabilität und sehr guter Wärmeleitfähigkeit beruht.

Es gibt Verfahren, die auf dem Einbringen von Stickstoff in die partiell aufgeschmolzene Oberfläche beruhen oder Aluminiumnitrid durch Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung als Beschichtung auf die Oberfläche aufbringen. Im ersten Fall entsteht lediglich eine mit Aluminiumnitrid dispersionsverfestigte Randschicht, die nicht die Härte des Kompaktmaterials erreicht und außerdem durch eine Deformation der Oberfläche infolge des Schmelzens gekennzeichnet ist. Im zweiten Fall bestehen die Nachteile der Methode in der relativ schlechten Haftung der Nitridschicht auf dem Substrat sowie den hohen Verfahrenskosten. Demgegenüber ist das Nitrieren ein kostengünstiger Prozeß der bei vergleichsweise geringen Temperaturen abläuft. Das von Eisenwerkstoffen bekannte Verfahren, welches auf der Eindiffusion von Stickstoff in die Randschicht der zu behandelnden Teile beruht, kann in seinen verschiedenen Varianten nicht ohne weiteres auf Aluminiumwerkstoffe übertragen werden. Ursache dafür ist die natürliche Oxidschicht, die als Diffusionssperre wirkt und die daher vor der eigentlichen Nitrierbehandlung entfernt werden muß.

Neben einem Gasnitrierprozeß, bei welchem die Oxidschicht durch ein Aktivierungsgas in eine sublimierende Verbindung umgewandelt wird (Deutsches Patent Nr. 297 667), gelingt es insbesondere durch das Nitrieren im Plasma Aluminiumnitrid zu erzeugen. Dabei werden bei allen bisher bekannten Plasmanitrierverfahren für Aluminiumwerkstoffe spezielle Maßnahmen ergriffen, um die Oberfläche zu aktivieren und/oder um den in die Vakuumapparatur eindringenden Sauerstoff zu binden (US Patent Nr. 4522660).

Ziel der Oberflächenaktivierung ist die Entfernung der Oxidschicht vor dem Nitrierprozeß durch Zerstäubung (Sputtern). Zu diesem Zweck wird die Vakuumapparatur in der Regel mit einem Edelgas (Europäisches Patent Nr. 0158 2719) oder mit einem Gemisch aus einem Edelgas mit einem Zusatz von  $N_2$ ,  $O_2$  oder  $CH_4$  im Bereich von einigen ppm (Europäisches Patent Nr. 0346 931) gefüllt und dann

eine Gasentladung angeregt, die zum Beschuß der Bauteiloberfläche mit Ionen dieser Gase führt.

Wegen vorzugsweise Zerstäubens des Metalls gegenüber dem Oxid sowie unterschiedlichen Sputterausbeuten der Legierungselemente, führt diese Vorbehandlung neben dem Entfernen der Oxidschicht zu einer Aufrauhung der Bauteiloberfläche. Daneben ist dieser Prozeßschritt aus steuerungstechnischen Gründen problematisch, da mit dem Abbau der schlechtleitenden Oxidschicht ein Anstieg der Stromdichte einhergeht, der zur Überhitzung der Teile bis zum Aufschmelzen von Korngrenzen führen kann. Im nachfolgenden Nitrierschritt, bei dem die Atmosphäre zu einem wesentlichen Teil aus einem stickstoffhaltigen Gas besteht, geht die Stromdichte bei Bildung des Nitrids, welches ebenfalls Isolatoreigenschaften besitzt, zurück. Zur Aufrechterhaltung der Temperatur der zu behandelnden Teile muß der verringerte Energieeintrag durch Änderung der Entladungsparameter (Druck, Spannung) oder mit Hilfe einer zusätzlichen Heizvorrichtung kompensiert werden.

Ziel der Erfindung ist die Vereinfachung, Verkürzung und Verbesserung der Reproduzierbarkeit der bisher bekannten, auf dem Plasmanitrieren beruhenden, Verfahren zur Erzeugung von Aluminiumnitridschichten auf Bauteilen aus Aluminiumwerkstoffen. Dabei soll das modifizierte Verfahren in herkömmliche Plasmanitrieranlagen, die mit einer gepulsten Gleichspannungsversorgung ausgestattet sind, ausführbar sein.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß auf einen Prozeßschritt zur Reinigung der Bauteiloberfläche und dem Entfernen der Oxidschicht verzichtet wird und die Plasmanitrierung während der gesamten Prozeßdauer bei gleicher Gaszusammensetzung, Druck, Temperatur und Spannung durchgeführt wird. Dabei werden die durch variierende Stromdichten hervorgerufenen Temperaturschwankungen der Teile im wesentlichen durch ein Veränderung des Tastverhältnisses (Pulsdauer/Periode), ausgeglichen. Die Vergleichbarkeit der Behandlung verschiedener Chargen wird dadurch hergestellt, daß als Kettengröße für die Dauer der Nitrierbehandlung die Gesamtpulsdauer herangezogen wird.

Der Vorteil dieser Methode besteht in einem kontinuierlichen automatisierbaren Prozeßablauf, wobei die erwähnten Nachteile des Sputterns, wie z. B. Aufrauhung der Oberfläche, vermieden werden. Durch die Möglichkeit der Nutzung kommerzieller Anlagentechnik die in der Regel mit gepulster Gleichspannung arbeiten, kann dieses Verfahren ohne zusätzlichen Investitionsaufwand in klein- und mittelständischen Unternehmen eingeführt werden.

## Ausführungsbeispiel

Ein Teil aus einem Aluminiumwerkstoff wurde plasmanitriert mit dem Ziel der Bildung einer Aluminiumnitridschicht, deren Eigenschaften untersucht wurden. Die Behandlung wurde in einer kommerziellen Anlage, dargestellt in Abb. 1, in der folgenden Weise durchgeführt.

Das zu nitrierende Teil (1), eine Platte mit den Abmessungen 50×20 mm und einer Dicke von 5 mm aus EN AW-5754 [AlMg3] (Wkst. Nr. 3.3535), wurde auf der katodisch geschalteten Grundplatte (2) aus Reinaluminium angeordnet. Eine weitere Probe aus dem gleichen Material wurde daneben positioniert. Diese war mit einer Bohrung versehen, in welche ein Mantelthermoelement (3) eingebracht wurde.

Nach dem Schließen des Rezipienten (4) erfolgte das Evakuieren des Gefäßes mit Hilfe einer Kombination aus Roots- und Drehschieberpumpe (5) bis zu einem Enddruck kleiner 1 Pa. Anschließend wurden die Proben mit einer an der Innenwand des Rezipienten angebrachten Zusatzhei-

zung (6) auf eine Temperatur von 430°C erwärmt. Während des Aufheizens wurde die Anlage fortlaufend evakuiert.

Nach Erreichen der Behandlungstemperatur wurde über einen Massendurchflußregler (7) Stickstoff (N<sub>2</sub>) in die Anlage bis zu einem Druck von 50–500 Pa eingelassen. Der Druckbehälter (8) für den hochreinen Stickstoff (99,999%) war mit der Anlage über festverschraubte Edelstahlleitungen verbunden. Im weiteren erfolgte die Stickstoffzufuhr kontinuierlich mit einer Flußrate von 100–300 l/h. Der Druck wurde mit Hilfe eines Kapazitätsmanometers (9) gemessen und über ein Drosselventil (10) in der Saugleitung geregelt.

Nach dem Befüllen mit Stickstoff wird eine Glimmentladung durch Anlegen einer gepulsten Spannung im Bereich zwischen 420–1000 V mit einer Frequenz von 20 kHz gezündet. Die Pulsbreite beträgt anfänglich 10% (5 µs), um einen zu hohen Energieeintrag über das Plasma zu vermeiden. Dann erfolgt das Abschalten der Zusatzheizung und die Probentemperatur wird durch die Heizleistung des Plasmas aufrechterhalten, wobei die mit dem Thermoelement gemessene Temperatur auf die Pulsbreitensteuerung rückgeführt wird. Dadurch erhöht sich das Tastverhältnis zunächst, um den fehlenden Energieeintrag der Zusatzheizung auszugleichen, verringert sich ab- dann wegen der steigenden Stromstärke beim partiellen Entfernen der Oxidschicht durch den Ionenbeschuß.

Im weiteren Verlauf erkennt man, wie die Proben allmählich schwarze Flecken aufweisen. Im gleichen Maße wie diese Einfärbung sich auf die gesamte Oberfläche ausweitet, geht die Stromdichte zurück und die Pulsbreite wird vergrößert, um die Probentemperatur auf dem Wert von 430°C zu halten.

Die Nitrierbehandlung wurde bei dieser Temperatur so lange fortgeführt, bis die Gesamtpulsdauer einen Wert von 4 Stunden erreicht hatte.

Danach wurde die Spannung abgeschaltet und unter Stickstoff abgekühlt.

Die schwarze Schicht auf der Oberfläche der Proben konnte durch Röntgenbeugungsuntersuchungen als Aluminiumnitrid (hexagonal, Wurtzit-Typ) identifiziert werden (Abb. 2). Die Dicke der Schicht wurde am Querschliff zu 2,5 µm bestimmt (Abb. 3). Die chemische Zusammensetzung wurde mittels Glimmentladungs-Emissions-Spektroskopie analysiert (Abb. 4). Es zeigt sich, daß die Schicht zu mehr als 50 at.-% aus Stickstoff besteht, während der Sauerstoffanteil unter 2 at.-% beträgt. Dies verdeutlicht, daß die ursprünglich vorhandene Oxidschicht während des Nitrierens nahezu vollständig entfernt und das metallische Aluminium in Nitrid umgeformt wurde.

5

15

20

25

30

35

40

45

50

0,95 gesteuert wird.

4. Verfahren nach Patentanspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Maß für die Nitrierdauer die Gesamtpulsdauer herangezogen wird.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aluminiumnitridschichten auf Bauteilen aus Aluminiumwerkstoffen auf der Grundlage des Plasmanitrierens, dadurch gekennzeichnet, daß vor der eigentlichen Nitrierbehandlung kein Prozeßschritt ausgeführt wird, der vorrangig auf die Entfernung der natürlichen Oxidschicht durch Kationenzerstäubung (Sputtern) zielt.
2. Verfahren nach Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Erzeugung des Plasmas durch eine gepulste Gleichspannung im Frequenzbereich von 5–50 kHz erfolgt.
3. Verfahren nach Patentanspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Regelung der Bauteiltemperatur im wesentlichen darauf beruht, daß die über das Plasma im Mittel zugeführte Heizleistung durch die Variation des Tastverhältnisses im Bereich zwischen 0,05 und

**- Leerseite -**

Abbildung 1

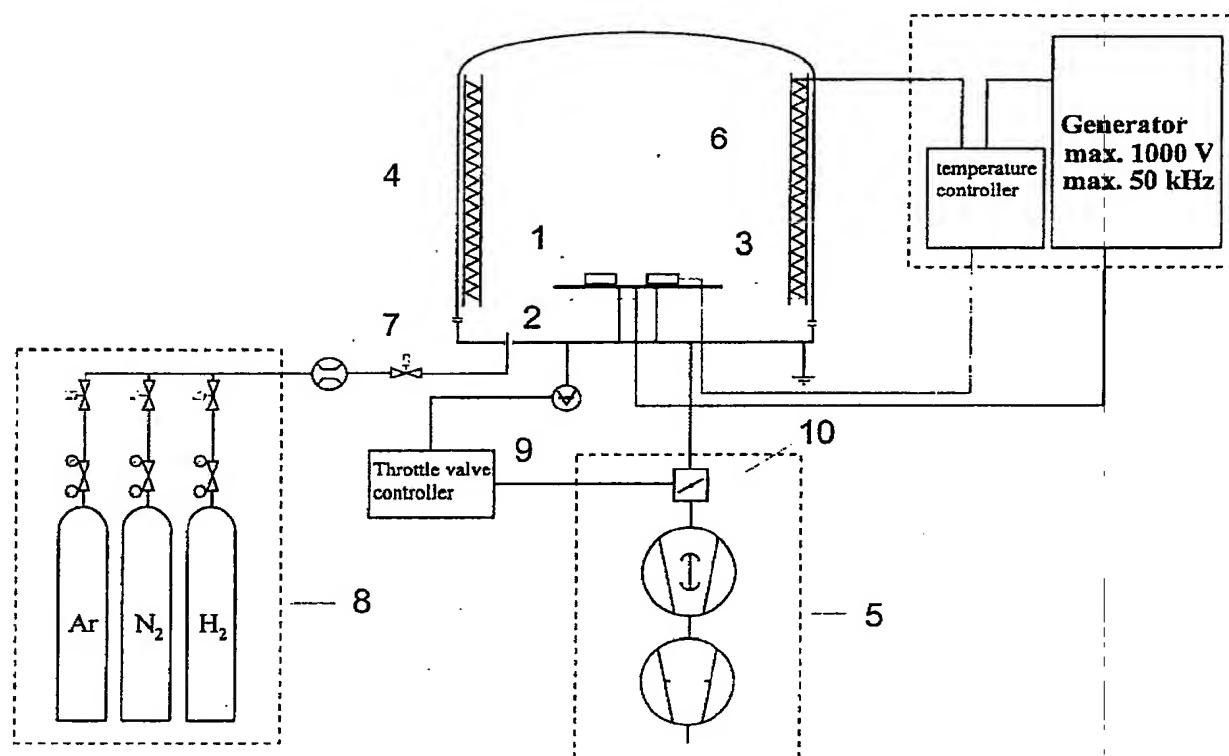


Abbildung 2

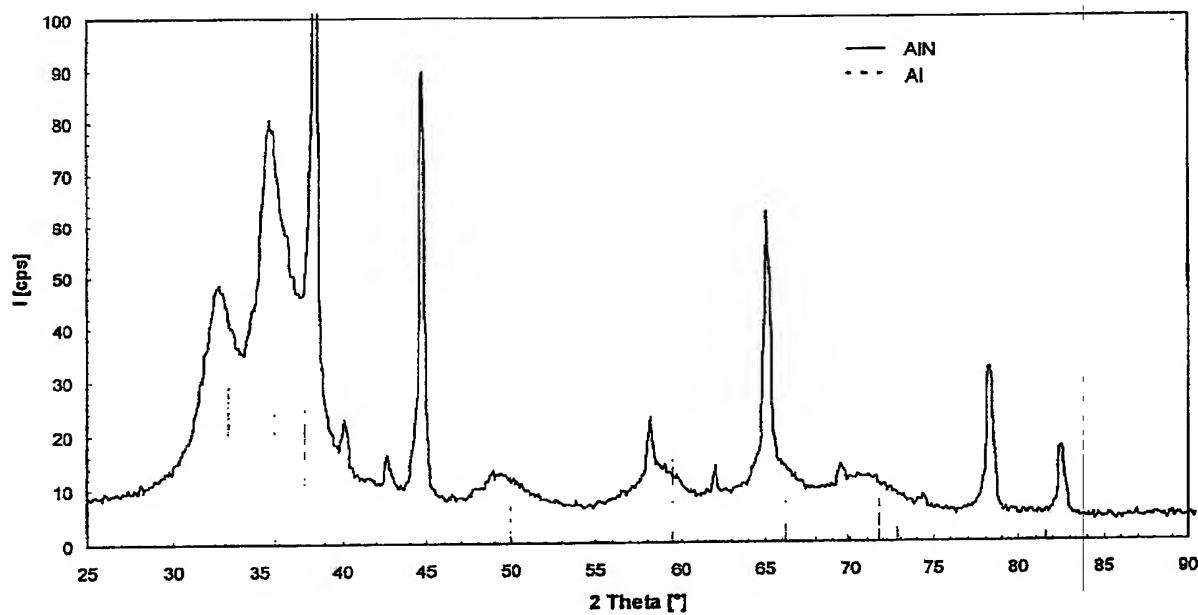


Abbildung 3

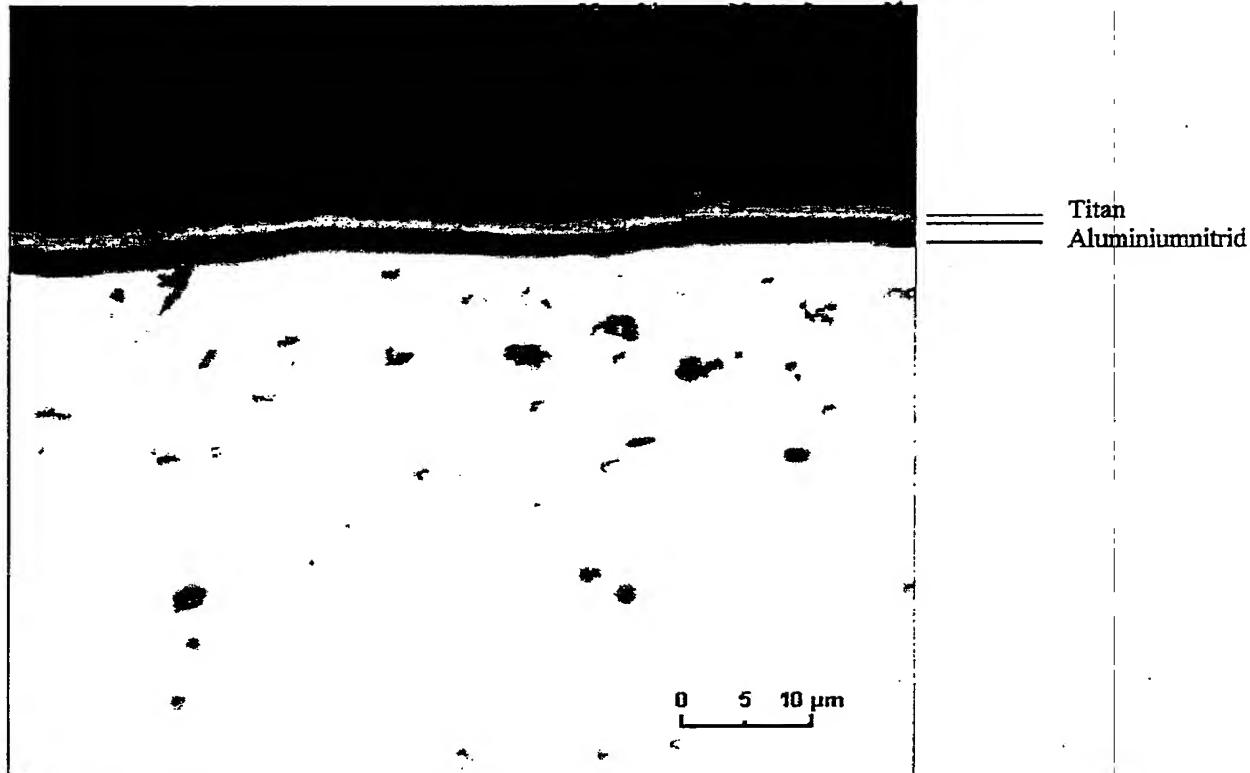


Abbildung 4

